



**KVANTOVÁ
MECHANIKA II.**

JAN KLÍMA – BEDŘICH VELICKÝ

KAROLINUM

Kvantová mechanika II.

doc. RNDr. Jan Klíma, CSc.

prof. RNDr. Bedřich Velický, CSc.

Kniha je věnována památce recenzentů prof. RNDr. Michala Lence, PhD. (†)
a prof. RNDr. Lubomíra Skály, DrSc. (†)

Vydala Univerzita Karlova
Nakladatelství Karolinum
Obálka Jan Šerých
Sazba studio Stará škola (staraskola.net)
Vydání první

© Univerzita Karlova, 2018

© Jan Klíma, Bedřich Velický, 2018

ISBN 978-80-246-3623-8

ISBN 978-80-246-3646-7 (online : pdf)



Univerzita Karlova
Nakladatelství Karolinum 2018

www.karolinum.cz
ebooks@karolinum.cz

OBSAH

Část třetí: Kvantová mechanika atomových soustav	9
8. Přibližné řešení stacionární Schrödingerovy rovnice	11
8.1 Úvod	11
8.2.1 Variační metoda	12
8.2.2 Poruchová metoda – základní rozvaha	15
8.2.3 Rozdělovací metoda	17
8.2.4 Vztah rozdělovací metody a Ritzovy metody	19
8.2.5 Vztah rozdělovací metody a poruchového počtu	21
8.3.1 Nedegenerovaná hladina	24
8.3.2 Hellmannův-Feynmanův teorém	29
8.3.3 Degenerovaná a kvazidegenerovaná hladina. Starkův jev. Jemná struktura hladin atomu vodíku	32
8.4 Konvergence poruchové řady. Poruchový počet pro rezolventu	39
8.5 Neohrazené poruchy a asymptotický charakter konvergence	45
9. Technika studia nestacionárních systémů	53
9.1 Dvouhladinový systém v časově proměnném elektrickém poli	54
9.2 Diracův obraz	59
9.3 Časový poruchový počet	62
9.4 Přechody pod vlivem konstantní poruchy. Fermiho Zlaté pravidlo	65
9.5 Harmonická porucha v I. řádu. Tvar linie	68
9.6 Zapnutí konstantní poruchy. Vztah časového a nečasového poruchového počtu	71
9.7 Pravděpodobnost přechodu podle Wignera a Weisskopfa	76
9.7.1 Úvod	76
9.7.2 Řešení Wignerova-Weisskopfova modelu	78
9.7.3 Fyzikální význam řešení Wignera a Weisskopfa	82
9.7.4 Greenova funkce, resolventa, partitioning	84
9.8 Relace neurčitosti energie-čas	89
9.8.1 Úvod	89
9.8.2 Relace energie-čas	90
10. Mnohačasticový problém I: Atomy a molekuly	93
10.1 Úvod	93
10.2 Elektronová struktura atomů I	95
10.2.1 Základní formulace	95
10.2.2 Atom helia	99
10.2.3 Atom helia – základní stav	104
10.2.4 Atom helia – excitované stavy	111
10.3 Hartreeho-Fockova teorie	122

10.3.1	Jednoelektronová aproximace	122
10.3.2	Hartreeho-Fockovy rovnice	124
10.3.3	Koopmansův teorém	129
10.4.	Elektronová struktura atomů II.	132
10.4.1	Slupkový model atomů, LS vazba	132
10.4.2	LS-vazba, JJ-vazba, intermediální vazba	138
10.5	Atom v magnetickém poli	142
10.6	Molekuly: Bornova-Oppenheimerova aproximace	146
10.7	Dvouatomové molekuly	154
10.7.1	Molekula iontu H_2^+	156
10.7.2	Molekula vodíku – základní stav	160
10.7.3	Molekula vodíku – symetrie a excitované stavy	165
10.7.4	Molekuly včera a dnes	169
10.7.5	Rotace a kmity dvouatomové molekuly	176
11.	Mnohočásticový problém II: rozlehlé systémy	182
11.1	Redukce výrazu pro celkovou energii	183
11.2	Jellium (homogenní elektronový plyn)	189
11.2.1	Definice	189
11.2.2	Hartreeho-Fockovo přiblížení pro jellium	191
11.2.3	Jellium za HFA	198
11.3	Funkcionál hustoty	202
11.3.1	Teoretické základy metody funkcionálu hustoty	203
11.3.2	Užití metody funkcionálu hustoty: aproximace $E_{xc}[\eta]$	212
11.3.3	Vykročení za hranice DFT-LDA	219
11.3.4	Adiabatické propojení. KS výměnně korelační díra	222
11.4	Systematické rozvoje v teorii mnoha částic	224
11.4.1	Redukované matice hustoty. Rozvoj BBGKY	225
11.4.2	Metoda Greenových funkcí	233
12.	Teorie rozptylu	258
12.1	Úvod	258
12.2	Diferenciální účinný průřez	260
12.3	Amplituda rozptylu	262
12.4	Bornova řada	267
12.5	Rozptyl na sféricky symetrickém potenciálu	272
12.5.1	Amplituda rozptylu	272
12.5.2	Fázový posuv	277
12.5.3	Elm – reprezentace	284
12.5.4	Analytické vlastnosti S-matice	285
12.6	Srážky dvou částic	290

13. Interakce s elektromagnetickým polem	295
13.1 Úvod	295
13.2 Interakce atomu se zářením	297
13.2.1 Kalibrační invariance	297
13.2.2 Absorpce a emise	300
13.2.3 Dipólové a kvadrupolové přechody. Výběrová pravidla	306
13.2.4 Spektra dvouatomových molekul	314
13.3 Optické materiálové konstanty	318
13.3.2 Lorenzova teorie	319
13.3.3 Zobecněná susceptibilita. Kubova formule	321
13.4 Kvantování elektromagnetického pole	328
13.4.1 Jeansova věta	328
13.4.2 Fotony	330
13.4.3 Chaotické a koherentní stavy	332
13.4.4 Jednofotonové procesy	335
13.4.5 Dvoufotonové procesy	340
13.5 Dvouhladinový atom	348
13.5.1 Model	348
13.5.2 Spontánní emise	350
13.5.3 Absorpce záření	355
13.5.4 Rezonanční rozptyl	358
Dodatek E: Rezolventa	362
Dodatek F: Funkcionální derivace	365
Literatura	368
Rejstřík	369

**ČÁST TŘETÍ –
KVANTOVÁ MECHANIKA
ATOMOVÝCH SOUSTAV**

Přibližné řešení stacionární Schrödingerovy rovnice

8.1 ÚVOD

Řešením stacionární úlohy kvantové mechaniky se zpravidla rozumí nalezení spektra energií daného systému a vlastních stavů odpovídajícího hamiltoniánu. Již pro jednu částici je tento program možno analyticky uskutečnit jen v několika málo realistických trojrozměrných případech, které jsme z větší části uvedli v předchozích kapitolách. Pro systémy mnoha částic, k nimž přistoupíme v následujících kapitolách, je situace ještě vyhraněnější. Obecný přístup proto musí být nutně založen na aproximativních metodách. Těch bylo vypracováno velké množství od speciálních obrátů až po brutální využití síly počítačů. Některé z těchto metod mají univerzální ráz a jsou založeny na obecných principech, jimž je možno podkládat i fyzikální interpretaci. Postup řešení je tak diktován i samotným pochopením problému. Příkladem z teorie mnoha částic jsou metody středního pole, jako je Hartreeho-Fockova metoda, přiblížení náhodných fází nebo metoda molekulárního pole. V této kapitole se zaměříme na dvojici metod, které při řešení úlohy

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1.1)$$

byly a jsou nejdůležitější a v jejichž pojmech často automaticky uvažujeme. Jsou to:

- metoda variační,
- metoda poruchová.

K nim připojíme třetí techniku, která sama o sobě není aproximativní, ale dovoluje účinnou reformulaci mnoha přibližných postupů. Je to tzv.

- metoda rozdělovací (projekční).

8.2.1 VARIÁČNÍ METODA

Variační metoda nahrazuje řešení (1.1) hledáním extrémálních (stacionárních) bodů funkcionálu energie $\mathcal{E}[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ při vedlejší podmínce $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Platí totiž, že variační podmínka

$$\delta(\mathcal{E}[\Psi] - E \langle \Psi | \Psi \rangle) = 0 \quad (2.1.1)$$

je ekvivalentní s (1.1) a Lagrangeův multiplikátor E respektující normovací podmínku má význam vlastní energie. K důkazu této fundamentální věty postačí pohled na explicitní tvar variační podmínky (2.1.1),

$$\langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} - E | \delta\Psi \rangle = 0. \quad (2.1.2)$$

Především každé řešení rovnice (1.1) vyhovuje podmínce (2.1.2) a dříve formálně zavedený parametr E má skutečně význam energie ve stavu $|\Psi\rangle$. Naopak, platnost této podmínky pro libovolné variace $|\delta\Psi\rangle$ implikuje, že $|\Psi\rangle$ splňuje Schrödingerovu rovnici (1.1) (a $\langle\Psi|$ splňuje rovnici hermitovsky sdruženou).

❖ Variace funkcionálu $\mathcal{E}[\Psi]$ je definována jako $\mathcal{E}[\Psi + \varepsilon\eta] - \mathcal{E}[\Psi]$, kde ε je libovolně malé reálné číslo a $|\eta\rangle$ libovolný ket (srovnejte s definicí funkcionální derivace v dodatku F). Po dosazení $\mathcal{E}[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ nacházíme s přesností lineární v ε :

$$\delta\mathcal{E}[\Psi] = \varepsilon^* \langle \eta | \hat{H} | \Psi \rangle + \varepsilon \langle \Psi | \hat{H} | \eta \rangle = \langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} | \delta\Psi \rangle, \text{ kde } |\delta\Psi\rangle = \varepsilon|\eta\rangle.$$

Položíme-li $|\eta\rangle \sim (\hat{H} - E)|\Psi\rangle$, vidíme hned, že podmínka $\langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0$ má tvar $\|(\hat{H} - E)\Psi\|^2 = 0$ a platí jen pokud je $|\Psi\rangle$ řešením Schrödingerovy rovnice s vlastní energií E .

Je však vhodné zastavit se u „systematického“ postupu. Podmínka (2.1.2) pro obecnou variaci $|\delta\Psi\rangle$ doslova zní $2\text{Re}[\langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle] = 0$, což by nepostačovalo. Zvolíme-li však za variaci $i|\delta\Psi\rangle$, dostaneme kýžený druhý vztah $2\text{Im}[\langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle] = 0$. Platí tedy pravidlo, že variace vektoru $|\delta\Psi\rangle$ a kovektoru $\langle \delta\Psi|$ lze považovat za nezávislé. ▀

Těmto úvahám lze dát názornou a zároveň i praktickou podobu. Funkcionál $\mathcal{E}[\Psi]$ zobrazuje povrch jednotkové koule v prostoru stavů na kvadratickou nadplochu, jejíž kritické body jsou právě normované vlastní vektory diskrétního spektra. *Zejména energie základního stavu je absolutním minimem funkcionálu \mathcal{E} .* Často právě tento výsledek je označován jako variační princip pro stacionární stavy.

Pro zřetelnost se omezíme na případ hamiltoniánu s čistě diskrétním spektrem $E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots$ a odpovídajícími vlastními vektory $\{\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots\}$.

Libovolný vektor, označovaný nyní jako „testovací“ nebo „zkušební funkce“, zapíšeme jako

$$|\Psi\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i | \Psi \rangle; \quad \sum_i |\langle \psi_i | \Psi \rangle|^2 = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1. \quad (2.1.3)$$

Funkcionál $\mathcal{E}[\Psi]$ v této reprezentaci má tvar

$$\mathcal{E}[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_i |\langle \psi_i | \Psi \rangle|^2 E_i. \quad (2.1.4)$$

Pro energii základního stavu E_1 přepíšme (2.1.4) ve tvaru

$$\mathcal{E}[\Psi] = E_1 + \sum_i |\langle \psi_i | \Psi \rangle|^2 (E_i - E_1) \geq E_1. \quad (2.1.5)$$

Není-li základní stav degenerovaný, je nerovnost ostrá, pro každý vektor $\Psi \neq \psi_1$ a tedy funkcionál $\mathcal{E}[\Psi]$ dává horní odhad energie základního stavu, jak shora řečeno. Pro energii excitovaného stavu E_ℓ rozdělíme sumu v (2.1.4) na tři části:

$$\mathcal{E}[\Psi] = E_\ell + \sum_{E_i < E_\ell} |\langle \psi_i | \Psi \rangle|^2 (E_i - E_\ell) + 0 + \sum_{E_i > E_\ell} |\langle \psi_i | \Psi \rangle|^2 (E_i - E_\ell). \quad (2.1.6)$$

Nyní jsme v sedlovém bodu. Nula mezi sumami v (2.1.6) odpovídá členu (v případě degenerace několika členům) sumy pro energii $E_i = E_\ell$ a případná degenerace představuje vodorovné plateau. Klesání nastává směrem do podprostoru stavů s energií $E_i < E_\ell$. Pro testovací funkce ortogonální k těmto stavům zůstává jen třetí, kladný, člen a dostáváme opět horní odhad energie E_ℓ . *Postupnou ortogonalizací k již nalezeným vlastním stavům s energií nižší a následnou minimalizací funkcionálu energie bychom tedy v principu mohli krok za krokem nalézt celé spektrum vlastních energií.* Postupná akumulace chyb při aproximativním výpočtu však omezuje úspěšnost takové metody.

PRAKTICKÉ ASPEKTY POUŽITÍ VARIČNÍ METODY

1. Prvním krokem bývá analýza symetrie hamiltoniánu. Podle kap. 5, §7 se řešení Schrödingerovy rovnice transformují podle některé z ireducibilních reprezentací (IR) grupy symetrie hamiltoniánu. Volba testovací funkce, která se transformuje podle příslušné IR, má dvojnásobnou výhodu: přibližná vlnová funkce má touž symetrii jako (neznámé) řešení exaktní a matice hamiltoniánu je automaticky diagonální vzhledem k funkcím, transformujícím se podle různých IR, což zjednoduší hledání excitovaných stavů.

2. Obvyklý postup je vybírat testovací funkce ze třídy normovaných funkcí, jež jsou parametrizovány parametry c_1, c_2, \dots, c_s . Funkcionál $\mathcal{E}[\Psi]$ přechází ve funkci $\mathcal{E}[c_1, \dots, c_s]$ a hledání minima spočívá v řešení soustavy rovnic

$$\frac{\partial \mathcal{E}[c_1, \dots, c_s]}{\partial c_i} \equiv \frac{\partial}{\partial c_i} \langle \hat{H} \rangle = 0, \quad i = 1, \dots, s. \quad (2.1.7)$$

Úspěch závisí na příhodné volbě parametrizace: při ní se uplatní fyzikální intuice a dochází k vlastní fyzikální aproximaci. Neuvádíme zde příklady tohoto postupu – jeho významné aplikace prolínají kapitolu 10 i kapitolu 11.

3. Tvar zkušebních funkcí není nijak omezen, existují však volby, které jsou velmi často využívány. Mezi nimi je nepochybně nejvýznamnější tzv. *Ritzova variační metoda*.¹ Zkušební funkce je sestavena jako lineární kombinace konečného počtu pevně zvolených vektorů, které nemusí být vzájemně ortogonální

$$|\Psi\rangle = c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle + \dots + c_s |\varphi_s\rangle, \quad \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = S_{ij}. \quad (2.1.8)$$

Koeficienty c_i jsou ovšem komplexní a tak reálných variačních parametrů je $2s$. Rovnice pro optimální c_i tvoří homogenní systém lineárních rovnic

$$\sum_{j=1}^s H_{ij} c_j = E \sum_{j=1}^s S_{ij} c_j, \quad i = 1, \dots, s, \quad \text{maticově } \mathbb{H} \mathbf{c} = E \mathbb{S} \mathbf{c}, \quad (2.1.9)$$

kde E je střední hodnota energie ve stavu Ψ . Algebraicky jde o zobecněnou úlohu na vlastní čísla, do které vstupují dvě matice: matice hamiltoniánu $H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle$ a tzv. *překryvová matice (overlap matrix)*² $S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$.

Zvolíme-li speciálně variační funkci ve tvaru lineární kombinace prvních s funkcí nějaké ortonormované báze $\{\varphi_i\}$, rovnice (2.1.9) přecházejí na soustavu

$$\sum_{j=1}^s H_{ij} c_j = E c_i, \quad i = 1, \dots, s, \quad (2.1.10)$$

kteřá by vznikla oříznutím ze Schrödingerovy rovnice zapsané v reprezentaci $\{\varphi_i\}$. Tento intuitivně samozřejmý postup se tak ukazuje jako optimalizovaný.

- Pro úplnost uveďme, že variační princip je často formulován pro funkce, které nejsou normované. Pak má funkcionál energie odlišný tvar

$$\tilde{\mathcal{E}}[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.1.11)$$

a základní variační podmínka určující kritické body (2.1.11) má nyní podobu

$$\delta \tilde{\mathcal{E}}[\Psi] = 0. \quad (2.1.12)$$

1 Jiná označení, s nimiž se setkáme, jsou např. Rayleighova-Ritzova metoda, nebo Ritzova-Galerkinova metoda.
2 Název převzatý z kvantové chemie, metody molekulárních orbitalů LCAO.

Přímočarý výpočet ukazuje, že rovnice (2.1.12) je opět rovnocenná se Schrödingerovou rovnicí (1.1), neboť

$$\delta\tilde{\mathcal{E}}[\Psi] = \frac{\langle \delta\Psi | \hat{H} - \tilde{\mathcal{E}} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} - \tilde{\mathcal{E}} | \delta\Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 0. \quad (2.1.13)$$

Při praktické aplikaci (2.1.12) postupujeme analogicky jako v případě rovnice (2.1.2). Stačí zkušební funkce vhodně parametrizovat a řešit rovnice

$$\frac{\partial \tilde{\mathcal{E}}[c_1, \dots, c_s]}{\partial c_i} \equiv \frac{\partial}{\partial c_i} \left\{ \langle \hat{H} \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \right\} = 0, \quad i = 1, \dots, s \quad (2.1.14)$$

analogicky k (2.1.7). ▀

8.2.2 PORUCHOVÁ METODA

Poruchová metoda vychází z rozdělení hamiltoniánu na neporušenou část $\hat{H}^{(0)}$ a poruchu $\lambda\hat{W}$:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{W}. \quad (2.2.1)$$

Názorný případ poruchy představuje stacionární vnější pole, do něhož neporušený systém vložíme. Bezrozměrný parametr λ v (2.2.1) je reálné číslo, které typicky určuje „velikost“ poruchy, např. intenzitu působícího vnějšího pole. Často je však jako porucha vyčleněna část \hat{W} hamiltoniánu, jejíž působení je vhodné započíst dodatečně jako modifikaci základního obrazu obsaženého v $\hat{H}^{(0)}$. Lapidárními slovy Diracovými, hamiltonián rozdělíme na dvě části, jednoduchou a malou. Parametr λ , „vazbová konstanta“, se pak mění od 0 do 1 a interpoluje mezi neporušeným a úplným hamiltoniánem: $\hat{H}(\lambda = 0) = \hat{H}^{(0)}$, $\hat{H}(\lambda = 1) = \hat{H}$.

Řešení původní Schrödingerovy rovnice (1.1) hledáme tak, že vyjdeme od řešení neporušeného

$$\hat{H}^{(0)} \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(0)}; \quad i = 1, 2, \dots, \quad (2.2.2)$$

kteří je působením poruchy modifikováno. Interpolační hamiltonián (porucha) závisí na λ analyticky a základním předpokladem poruchové teorie je, že totéž platí i o vlastních energiích a funkcích.¹ Vzájemně jednoznačnou korespondenci $\psi_i^{(0)} \leftrightarrow \psi_i$, $E_i^{(0)} \leftrightarrow E_i$ je pak možno nalézt jako rozvoj v mocninách poruchy (parametru λ). Tato formulace je zvaná *Rayleighův-Schrödingerův poruchový počet*. Explicitně

¹ To není automaticky splněno. Nizkoteplotní supravodivost je umožněna slabou přitažlivou silou vyvolanou interakcí elektronů s fonony. Nicméně energie základního stavu supravodiče nezávisí analyticky na parametru λ měřícím sílu této interakce a nelze ji rozvést v Taylorovu řadu v okolí bodu $\lambda = 0$.

$$\begin{aligned}\psi_i^{(0)} &\leftrightarrow \psi_i = \psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots, \\ E_i^{(0)} &\leftrightarrow E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots\end{aligned}\tag{2.2.3}$$

Mluví se o adiabatické generaci porušených stavů. To souvisí s implicitní představou velmi pomalého – adiabatického – zapínání stacionární poruchy, jak bude blíže ukázáno v kapitole 9. V případě vnějších polí je tato představa plně fyzikální, její uplatnění je však stejně významné v případě započtení vnitřních interakcí, jako spin-orbitální vazby nebo elektron-elektronového působení. Rozvoje (2.2.3) se ovšem týkají jen nedegenerovaných vlastních stavů diskrétního spektra a jejich použitelnost bude obecně různá pro různé stavy.

Cílem teorie je stanovit koeficienty u jednotlivých mocnin. Standardním postupem, který je běžně reprodukován v učebnicích, je dosadit rozvoje (2.2.3) do Schrödingerovy rovnice a přejít k $E^{(0)}$ -reprezentaci. Porovnáním členů u téže mocniny λ dostaneme rekurentní vztahy, které jsou pak řešeny postupně. Zpočátku je to snadné:

$$E_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{W} | \psi_i^{(0)} \rangle, \quad | \psi_i^{(1)} \rangle = \sum_{\ell \neq i} | \psi_\ell^{(0)} \rangle \frac{\langle \psi_\ell^{(0)} | \hat{W} | \psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_\ell^{(0)}}.\tag{2.2.4}$$

Pak se objeví nesnáze. Rozvoj pro vlnovou funkci není Schrödingerovou rovnicí určen jednoznačně, je nutno připojit předpis pro normování a pro neurčitou fázi vlnové funkce. Normování na jedničku není nejpohodlnější. Součin $E(\lambda)\psi(\lambda)$ stojící na pravé straně Schrödingerovy rovnice představuje součin dvou mocninných řad a tak výsledky rekurentního řešení jsou postupně stále méně přehledné.

Proto bylo v určité fázi teorie věnováno značné úsilí hledání alternativních úprav poruchové teorie. V této kapitole se letmo setkáme s Brillouinovou-Wignerovou verzí poruchového počtu a s reformulací Rayleighova-Schrödingerova poruchového počtu, kterou navrhl T. Kato. Souborný nadhled získáme použitím rozdělovací techniky.

Případ osamělého nedegenerovaného stavu je ovšem zvláště příznivý svou jednoduchostí. Ze vztahu (2.2.4) vidíme, že nutnou podmínkou je, aby všechny zlomky tvaru $\hat{W}_{i\ell}^{(0)} / (E_i^{(0)} - E_\ell^{(0)})$ byly malé. To jistě selhává pro degenerované hladiny, ale také v případě, že některé další stavy $\psi_\ell^{(0)} \leftrightarrow \psi_\ell$ jsou energeticky příliš blízko ke studovanému stavu $\psi_i^{(0)} \leftrightarrow \psi_i$, tj. $E_\ell^{(0)} \approx E_i^{(0)}$, tzv. *kvazidegenerované hladiny*. Tyto případy je zřejmě nutno pojednat jinak, symetricky ve všech zúčastněných stavech. Jak uvidíme, právě k tomu poskytuje rozdělovací metoda ideální prostředky.

Závěrem chceme upozornit, že zdánlivě zcela formální aparát poruchové teorie je nutno podpořit správnou fyzikální volbou. Ta se projeví již ve způsobu rozkladu $\hat{H} \rightarrow \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{W}$. Pomocí něho lze hierarchizovat jednotlivé interakce v systému podle jejich významu. Dále je nutno specifikovat stavy, na které bude výpočet zaměřen. Sotva nastane případ, kdy poruchová metoda bude účinkovat pro celé energetické spektrum stejnoměrně. Konečně volba aproximace zpravidla spočívá v ukončení rozvoje ve zvoleném řádu.

8.2.3 ROZDĚLOVACÍ METODA (PARTITIONING)

Rozdělovací metoda je spíše známa pod anglickým názvem *partitioning* nebo též „*down-folding*“.¹ Vychází z rozdělení celého Hilbertova prostoru na dva ortogonální podprostory: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_a \oplus \mathcal{H}_b$, dimenze prvního z nich je zpravidla konečná a druhého nekonečná. Každý stav, tedy i řešení Schrödingerovy rovnice (1.1), můžeme pak jednoznačně rozdělit na odpovídající ortogonální projekce:

$$\psi = \psi_a + \psi_b; \quad \langle \psi_a | \psi_b \rangle = 0.$$

Rovnice (1.1) může být takto exaktně převedena na soustavu dvou rovnic, z nichž první je nelineární rovnicí pro ψ_a a druhá umožňuje rekonstrukci $\psi_a \rightarrow \psi_b$. Fyzikální motivace tohoto formálního kroku v kontextu řešení stacionární Schrödingerovy rovnice spočívá v tom, že intuitivně předpokládáme, že prostor \mathcal{H}_a je pro daný problém klíčový a komponentě ψ_a je třeba věnovat zvláštní péči, zatímco prostor \mathcal{H}_b lze respektovat jen přibližně, poruchově. Co přesně tím míníme, je obsahem následujícího odstavce.

Löwdin i Feshbach² formalizovali myšlenku partitioningu pomocí projekčních operátorů \hat{P}_a a $\hat{P}_b = \hat{I} - \hat{P}_a$ příslušných podprostorům \mathcal{H}_a a \mathcal{H}_b . Násobíme-li Schrödingerovu rovnici (1.1) těmito projektoři, dostaneme dvě vázané zcela symetrické rovnice:

$$\begin{aligned} (\hat{H}_{aa} - E)|\psi_a\rangle + \hat{H}_{ab}|\psi_b\rangle &= 0, & |\psi_u\rangle &= \hat{P}_u|\psi\rangle \\ (\hat{H}_{bb} - E)|\psi_b\rangle + \hat{H}_{ba}|\psi_a\rangle &= 0, & \hat{H}_{uv} &= \hat{P}_u\hat{H}\hat{P}_v, \quad u, v = a, b. \end{aligned} \quad (2.3.1)$$

Další krok je podstatně nesymetrický. Komponentu ψ_a pokládáme za „relevantní“ a komplementární vektor ψ_b z první rovnice eliminujeme. K tomu je třeba v druhé rovnici provést inverzi operátoru $\hat{H}_{bb} - E$, rozumí se v podprostoru \mathcal{H}_b , v celém \mathcal{H} samozřejmě tato inverze neexistuje. Se zřejmým označením pro tuto restringovanou inverzi přechází soustava (2.3.1) na

$$\begin{aligned} \hat{H}_{aa}|\psi_a\rangle &= E|\psi_a\rangle, & \hat{H}_{aa} &= \hat{H}_{aa} + \hat{H}_{ab} \frac{\hat{P}_b}{E - \hat{H}_{bb}} \hat{H}_{ba} \\ |\psi_b\rangle &= \frac{\hat{P}_b}{E - \hat{H}_{bb}} \hat{H}_{ba}|\psi_a\rangle. \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

1 Jako metoda inverze matice je zavedena v algebře již dávno. Ve fyzikálním kontextu je spojována se dvěma jmény, mluví se o „Feshbach-Löwdin partitioning“.
 2 Feshbach, H.: Ann. Phys.(N. Y.) **5** (1958), 357, **19** (1962), 287; Löwdin, P. O.: J. Math. Phys. **3** (1962), 969–982.

Na prvním řádku máme nelineární Schrödingerovu rovnici pro relevantní komponentu ψ_a s efektivním hamiltoniánem \hat{H}_{aa} závislým na energii; druhý řádek udává rekonstrukční rovnici pro ψ_b , která byla použita k získání efektivního hamiltoniánu a nyní slouží k případnému dopočtení ψ_b z již známé komponenty ψ_a .

* * * * *

Pro hlubší rozbor soustavy partitioningových rovnic zvolíme v \mathcal{H} konkrétní ortonormální bázi $\{\varphi_j\}$, $j = 1, 2, \dots$. Stacionární Schrödingerova rovnice nabude tvaru rovnice pro vlastní vektory matice hamiltoniánu

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \leftrightarrow \mathbb{H}\mathbb{c} = E\mathbb{c}, \quad (2.3.3)$$

kde \mathbb{H} je čtvercová (obecně nekonečná) matice s prvky $H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle$ a \mathbb{c} je sloupcový vektor s prvky $c_i = \langle \varphi_i | \psi \rangle$, jak jsme už diskutovali v kap. 1, § 6.1. Zaveďme opět $\mathcal{H} = \mathcal{H}_a \oplus \mathcal{H}_b$ a bázi v podprostoru \mathcal{H}_a označme kolektivně jako $\{\varphi_a\}$, bázi ve zbývající části Hilbertova prostoru označme kolektivně $\{\varphi_b\}$. V principu mohou být oba prostory nekonečněrozměrné, ale dále budeme předpokládat, že \mathcal{H}_a má konečnou dimenzi, $\dim(\mathcal{H}_a) = s$, a očíslovíme vektory báze tak, že

$$\{\varphi_a\} \equiv \{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_s\}; \quad \{\varphi_b\} \equiv \{\varphi_{s+1}, \varphi_{s+2}, \dots\}. \quad (2.3.4)$$

Matice \mathbb{H} v (2.3.3) získá tímto obratem blokovou strukturu řádu 2×2 a každý vektor \mathbb{c} se změní v dvoukomponentový vektor:

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \mathbb{H}_{aa} & \mathbb{H}_{ab} \\ \mathbb{H}_{ba} & \mathbb{H}_{bb} \end{pmatrix}, \quad \mathbb{c} = \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix}. \quad (2.3.5)$$

Matice \mathbb{H}_{aa} je čtvercová a konečná, \mathbb{H}_{bb} čtvercová (a obecně nekonečná; matice \mathbb{H}_{ab} a \mathbb{H}_{ba} jsou obdélníkové s jednou stranou (obecně) nekonečnou. Schrödingerova rovnice (2.3.3) má nyní tvar odpovídající soustavě (2.3.1):

$$\begin{pmatrix} \mathbb{H}_{aa} & \mathbb{H}_{ab} \\ \mathbb{H}_{ba} & \mathbb{H}_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix}, \quad (2.3.6)$$

neboli

$$\begin{aligned} (\mathbb{H}_{aa} - E\mathbb{1}_{aa})c_a + \mathbb{H}_{ab}c_b &= 0, \\ \mathbb{H}_{ba}c_a + (\mathbb{H}_{bb} - E\mathbb{1}_{bb})c_b &= 0. \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

Další postup je opakováním cesty k rovnicím (2.3.2). Z druhé rovnice (2.3.7) vypočítáme \mathbb{C}_b

$$\mathbb{C}_b = (E\mathbb{1}_{bb} - \mathbb{H}_{bb})^{-1} \mathbb{H}_{ba} \mathbb{C}_a \quad (2.3.8)$$

a dosadíme do první rovnice. Tajemná inverze $\hat{P}_b / (E - \hat{H}_{bb})$ v (2.3.2) nabývá známé podoby inverze maticové. Dostáváme Schrödingerovu rovnici tvaru (2.3.3), avšak s renormalizovanou maticí $\tilde{\mathbb{H}}$ řádu $s \times s$:

$$\tilde{\mathbb{H}}_{aa} \mathbb{C}_a = E \mathbb{C}_a, \quad (2.3.9)$$

kde, ve shodě s (2.3.2),

$$\tilde{\mathbb{H}}_{aa} = \left\{ \mathbb{H}_{aa} + \mathbb{H}_{ab} [E\mathbb{1}_{bb} - \mathbb{H}_{bb}]^{-1} \mathbb{H}_{ba} \right\}. \quad (2.3.10)$$

Soustava rovnic (2.3.9) je plně ekvivalentní původní Schrödingerově rovnici (2.3.3) v její maticové podobě, ale na rozdíl od ní je to soustava jen pro *konečný* počet amplitud tvořících vektor \mathbb{C}_a . Za promítnutí (odtud název projekční technika) úlohy hledání vlastních vektorů v nekonečně rozměrném prostoru \mathcal{H} na úlohu řešení systému rovnic v konečně rozměrném \mathcal{H}_a jsme zaplatili dvojnásobnou cenu:

1. výskytem inverzní matice k nekonečné matici $\mathbb{H}_{bb} - E\mathbb{1}_{bb}$.
2. nelinearitou soustavy (2.3.9), která už není úlohou na vlastní vektory matice stojící na levé straně, protože ta je sama funkcí hledaného vlastního čísla E .

Netriviální charakter rovnice (2.3.9) je patrný již z toho, že v principu má tolik řešení, co původní nekonečný systém (2.3.3).

8.2.4 VZTAH ROZDĚLOVACÍ METODY A RITZOVY VARIÁČNÍ METODY

Ačkoliv východiska popisovaných tří metod – variační, poruchové a rozdělovací – jsou při prvním pohledu různá, ve skutečnosti mezi nimi existují úzké vztahy. Ty budou naznačeny v následujících odstavcích. Jednotícím prvkem bude *partitioning* jako univerzální technika, která nachází uplatnění při řešení řady problémů, nejen v kontextu poruchového počtu, o který se zajímáme přednostně. Zde ukážeme jeho použití pro analýzu Ritzovy implementace variačního principu, o níž jsme mluvili v § 1.

Variační funkci zvolíme typicky ve tvaru lineární kombinace prvních s funkcí vhodné ortonormální báze $\{\varphi_i\}$,

$$\psi = \sum_{i=1}^s c_i \varphi_i, \quad \sum_{i=1}^s |c_i|^2 = 1 \quad (2.4.1)$$

a pro určení koeficientů c_i řešíme přibližnou Schrödingerovu rovnici v prostoru $\mathcal{H}(s)$ s bází $\{\varphi_1, \dots, \varphi_s\}$, což vede na hledání vlastních řešení (hermitovské) matice hamiltoniánu, jak jsme už dříve uvedli, viz (2.1.10):

$$\sum_{j=1}^s [H_{ij} - E\delta_{ij}] c_j = 0, \quad i = 1, \dots, s, \quad H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle. \quad (2.4.2)$$

Nacházíme s vlastních čísel $\tilde{E}_i, i = 1, \dots, s$ a k nim příslušejících s ortonormálních vlastních vektorů $\tilde{C}_i = (\tilde{c}_1^{(i)}, \dots, \tilde{c}_s^{(i)})^T, i = 1, \dots, s$ a tudíž s funkcí

$$\tilde{\varphi}_j = \sum_{k=1}^s \tilde{c}_k^{(j)} \varphi_k, \quad j = 1, \dots, s,$$

vzhledem k nimž je matice hamiltoniánu diagonální. Energie \tilde{E}_1 je horním odhadem energie základního stavu ve smyslu variačního principu a $\tilde{\varphi}_1$ je odpovídající přibližnou vlnovou funkcí.

Funkce $\{\varphi_i\}$ nyní zvolme za bázi v podprostoru \mathcal{H}_a v rozdělovací metodě. Pro přesnou vlnovou funkci základního stavu ψ_1 pak platí

$$\psi_1 = \sum_{i=1}^s c_i^{(1)} \varphi_i + \psi_{1b} \quad (2.4.3)$$

a Ritzův „Ansatz“ odpovídá aproximaci $\psi_{1b} \approx 0$ a tedy $\psi_{1a} \approx \tilde{\varphi}_1$. Rozdělovací metoda respektující alespoň přibližně ψ_b tedy umožní zhodnotit po případě zlepšit Ritzův variační postup. Kdyby se kupříkladu sloupec

$$\tilde{C}_{1b} = (\tilde{E}_1 \mathbb{1}_{bb} - \mathbb{H}_{bb})^{-1} \mathbb{H}_{ba} \tilde{C}_{1a},$$

přibližně odpovídající vztahu (2.3.8), ukázal jako malý proti \tilde{C}_{1a} , mohli bychom Ritzův postup pokládat za oprávněný.

VÝZNAM DALŠÍCH VLASTNÍCH ŘEŠENÍ RITZOVY ROVNICE (2.4.2)

Pro energii a vlnovou funkci základního stavu máme tedy přibližné veličiny $\tilde{E}_1 > E_1$ a $\tilde{\varphi}_1 \approx \psi_{1a} \approx \psi_1$ – jaký ale mají význam zbývající vlastní čísla $\tilde{E}_2, \dots, \tilde{E}_s$? A lze něco říct o jejich změně, budeme-li dimenzi s zvětšovat? Zvětšeme dimenzi o jedničku a uvažujme použití Ritzovy metody v prostoru $\mathcal{H}(s+1)$ s bází $\{\tilde{\varphi}_1, \dots, \tilde{\varphi}_s; \varphi_{s+1}\}$. Matice hamiltoniánu je „ovroubená“, přibyl jí $s+1$ -ní řádek a $s+1$ -ní sloupec. Provedme nyní v $\mathcal{H}(s+1)$ partitioning $\mathcal{H}_a \leftrightarrow \{\varphi_{s+1}\}, \mathcal{H}_b \leftrightarrow \{\tilde{\varphi}_1, \dots, \tilde{\varphi}_s\}$. Dle (2.3.9), (2.3.10) je všech $s+1$ vlastních čísel η matice $(s+1) \times (s+1)$ hamiltoniánu dáno řešením jediné transcendentní rovnice

$$H_{s+1, s+1} + \sum_{k=1}^s \frac{|H_{s+1, k}|^2}{\eta - \tilde{E}_k} = \eta, \quad H_{s+1, k} = \langle \varphi_{s+1} | \hat{H} | \tilde{\varphi}_k \rangle. \quad (2.4.4)$$